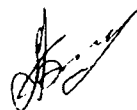


0- 789735

На правах рукописи



БЕЛЬСКИХ
Алексей Владимирович

**НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ГЕТЕРОАТОМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Шаинян Баграт Арменович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук Шагун Людмила Герасимовна кандидат химических наук, доцент Финкельштейн Борис Львович
Ведущая организация	Казанский (Приволжский) федеральный университет

Защита состоится 18 октября 2011 года в 12 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 003.052.01 при Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИриХ СО РАН).

Автореферат разослан 30 августа 2011 г.

Учёный секретарь совета
д.х.н.



Тимохина Л.В.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000687250

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Поиск новых методов синтеза и изучение связи свойств органических соединений с их строением представляют собой две основные проблемы органической химии. Химия трифлатов (производных трифторметансульфоновой кислоты) в этом отношении представляет особый интерес из-за их зачастую неожиданной реакционной способности и лёгкости вовлечения в широкий круг реакций. Так, большое внимание уделялось трифторметансульфонамиду (трифламиду) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ и, в частности, его гетерокумуленовым производным $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{X}=\text{Y}$ ($\text{X}=\text{Y} = \text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{S}, \text{S}=\text{O}$), что связано с их высокой и необычной реакционной способностью, отличной от таковой у их нефторированных аналогов. Так, N-сульфинилтрифламид $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ реагирует с фтором, фосгеном, ДМКО, образует гетероциклы с Si-, Sn-, Pb-, P- и As-содержащими электрофилами, дает продукты конденсации с альдегидами, сульфоксидами, кетонами, POCl_3 , спиртами, кислотами и оксиранами. Однако его синтетический потенциал во многом не раскрыт. Так, реакции с альдегидами, кислотами и фосфорорганическими соединениями ограничены узким набором реагентов, а сведения о реакциях с гидразинами и их производными отсутствуют. Восполнению этих пробелов посвящена первая часть настоящей диссертационной работы.

Другой аспект работы связан с высокой кислотностью трифторметансульфоновой кислоты, ее амида и бисимида. Присутствие анионов этих кислот в ионных жидкостях придает последним такие полезные свойства, как пониженная температура плавления, повышенная гидролитическая, электролитическая и термическая стабильность, гидрофобность. Синтез солей и ионных жидкостей с указанными анионами и с катионами 1,8-диазацикло[5.4.0]ундецена-7 и 1,5-диазацикло[4.3.0]нонена-5, а также с фосфорорганическими катионами составляет предмет второй части работы.

Работа выполнена в лаборатории фторорганических соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН в соответствии с планом НИР и при финансовой поддержке РФФИ (гранты 07-03-00425, 07-03-91559-ННИО, 08-03-91954-ННИО, 10-03-00110).

Цель работы. 1) Изучение и расширение синтетического потенциала неопределённых гетероатомных производных трифламида.

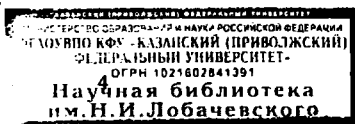
2) Получение солей и ионных жидкостей на основе органических и фосфорорганических катионов и анионов трифторметансульфокислоты и ее производных. В рамках поставленных целей решались следующие *задачи*:

- Исследование реакций N-сульфинилтрифламида с бифункциональными карбоновыми кислотами.
- Исследование взаимодействия N-сульфинилтрифламида с гидразинами.
- Поиск новых синтетических подходов к фосфазеновым производным трифламида.
- Изучение реакций протонирования и алкилирования 1,8-диазабигидроиндол-7, 1,5-диазабигидроиндол-5 и фосфорорганических соединений производными трифторметансульфокислоты.

Научная новизна и практическая значимость.

- По реакции N-сульфинилтрифламида с фенилуксусной, дифенилуксусной, салициловой и коричной кислотами получены соответствующие N-ацилтрифламиды. Показано, что во всех случаях реакция протекает только по карбоксильной группе, не затрагивая второй функциональной группы субстрата. В отличие от этого, с 3-гидразинобензойной кислотой реакция идет по гидразинной группе без выделения SO_2 .
- На примере реакции N-сульфинилтрифламида с арилгидразинами найден первый пример переноса сульфинильной группы от N-сульфинилсульфонамидов на гидразины.
- Взаимодействием N-сульфинилтрифламида с триэтилфосфатом, триэтилфосфитом, трифенилфосфином и трифенилфосфиноксидом получены новые фосфазеновые производные трифламида.
- На основе реакций протонирования и алкилирования 1,8-диазабигидроиндол-7, 1,5-диазабигидроиндол-5, а также различных фосфорорганических соединений производными трифторметансульфокислоты получен широкий ряд органических солей и ионных жидкостей.

Апробация работы и публикации: по материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей в центральных российских журналах и тезисы 2 докладов на X и XI Молодежных конференции по органической химии, Уфа (2007) и Екатеринбург (2008).

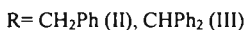
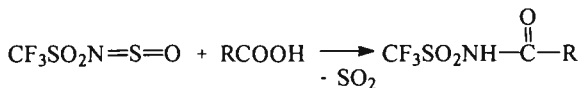


Объем и структура работы: диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 170 наименований. Диссертация включает 123 страницы текста, 2 таблицы и 3 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Взаимодействие N-сульфинилтрифторметансульфонамида с кислотами

Изучено взаимодействие N-сульфинилтрифторметансульфонамида (I) с фенилуксусной, дифенилуксусной, салициловой, коричной и 3-гидразинобензойной кислотами. С фенилуксусной и дифенилуксусной кислотами реакция идет при комнатной температуре с выходами, близкими к количественным. Реакция катализируется хлористым тионилом.



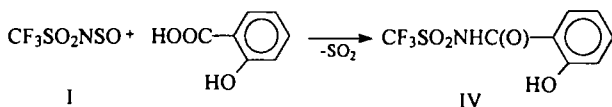
Состав и строение продуктов доказаны данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. Имид (II) обладает высокой кислотностью: его pK_a равна 5.45,* то-есть по сравнению с амидами $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3, \text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$) он является на ~5 порядков более кислым.

Благодаря высокой нуклеофугности трифламидного остатка $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}$, продукты реакции вступают в реакцию переаминирования. Так, соединение (II) взаимодействует с фенилгидразином по схеме:



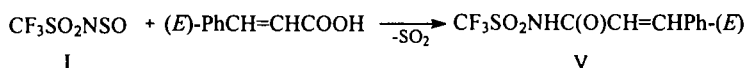
Реакция N-сульфинилтрифламида (I) с салициловой кислотой протекает исключительно по карбоксильной группе, не затрагивая гидроксильную.

* pK_a измерена методом потенциометрического титрования в метаноле В.А. Кухаревой (ИрИХ СО РАН).

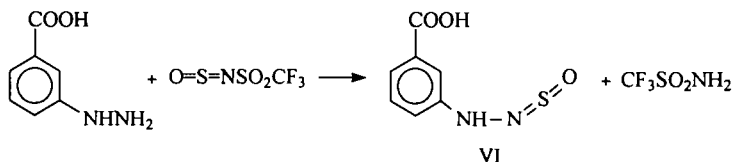


Строение продукта (IV) доказывается наличием в спектре ЯМР ^1H двух синглетов одинаковой интенсивности, относящихся к OH и NH протонам.

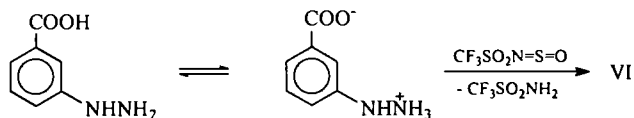
Коричная кислота с N-сульфинилтрифламидом образует трифтор-N-[(E)-3-фенил-2-пропеноил]метансульфонамид (V). Двойная связь не затрагивается и ее конфигурация сохраняется, о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР ^1H продукта (V) двух дублетов группы $\text{CH}=\text{CH}$ с константой J_{HH} 15.6 Гц.



Неожиданным оказалось направление реакции 3-гидразинобензойной кислоты с $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$. В отличие от наших и литературных данных по реакциям с другими карбоновыми кислотами, в данной реакции группа COOH сохраняется и образуется 3-(2-сульфинилгидразино)бензойная кислота (VI).



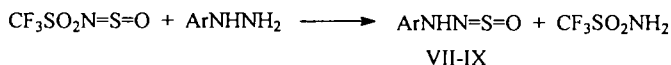
Состав и строение продукта (VI) доказаны данными элементного анализа, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. В масс-спектре имеется пик МИ, m/z 198. В спектре ПМР присутствуют сигналы групп COOH и NH при 13.0 и 12.8 м.д., а в спектре ЯМР ^{13}C есть сигнал группы COOH и нет сигнала CF_3 . Необычное поведение 3-гидразинобензойной кислоты можно объяснить особенностями ее строения. В ИК спектре в твердой фазе имеются полосы колебаний $\nu(\text{NH}_3^+)$ при 2000-3000 см^{-1} и $\nu(\text{COO}^-)$ при 1360 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H в $\text{DMSO}-d_6$ отсутствует сигнал COOH , но присутствуют сигналы NH (6.9 м.д.) и NH_3^+ (3.5 м.д.). Все это указывает на существование данной кислоты в цвиттер-ионной форме. Реакция идет как присоединение гидразиниевого фрагмента этого цвиттер-иона по связи $\text{N}=\text{S}$ гетерокумулена (I) с последующим отщеплением от аддукта молекулы трифламида.



В отличие от N-сульфинилтрифламида, легко гидролизующегося до трифламида на воздухе, соединение (VI) не гидролизуется даже в кипящем водном этаноле. Причины различной реакционной способности соединений (VI) и (I) по отношению к нуклеофилам будут подробнее рассмотрены ниже.

2. Взаимодействие N-сульфинилтрифторметансульфонамида с арилгидразинами

Для установления общности найденной необычной реакции мы изучили взаимодействие (I) с арилгидразинами ArNHNH_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 2,4- $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$). Все реакции, в отличие от реакций с протонсодержащими, карбонильными и некоторыми другими соединениями, идут без выделения SO_2 с образованием N-сульфиниларилгидразинов:

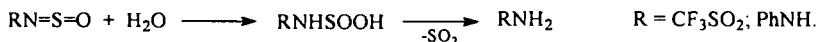


Строение продуктов (VII–IX) доказано методами ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии. Замена группы NH_2 в арилгидразинах на остаток NSO резко снижает донорные свойства группы NH , что проявляется в значительном смещении сигналов в спектрах ЯМР. Так, в спектрах ЯМР ^1H по сравнению с исходными арилгидразинами наблюдается слабopольный сдвиг сигнала NH от 6.9–9.9 до 13 м.д., а в спектрах ЯМР ^{13}C – сильнополюный сдвиг сигнала $\text{C}_{\text{мисо}}$ на ~8–10 м.д. В масс-спектрах продуктов (VII–IX) присутствуют пики МИ с m/z 244 и 199, распадающиеся с последовательным отрывом радикала HSO^\bullet и молекулы азота.

Найденная высокая гидролитическая стабильность продуктов (VII–IX) объясняется тем, что в соединении (I) фрагмент N=S=O связан с сильной акцепторной группой CF_3SO_2 , а в соединениях (VII–IX) – с π -донорной группой NH . Для более детального анализа был выполнен квантовохимический расчет* молекул (I) и (VII), а также реакции присоединения молекулы воды по

* Расчеты выполнены Б.А. Шаиняном методом MP2/6-311+G*.

связи N=S в этих соединениях с образованием сернистых кислот RNHSO₃H, которые далее разлагаются с выделением SO₂.

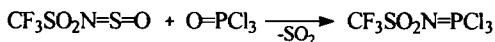


Геометрические и электронные параметры фрагмента N=S=O, а также тепловые эффекты первой стадии реакции гидролиза в молекулах (I) и (VII) резко отличаются. Степень двоевязанности N=S и S=O связей в молекуле (I) заметно больше, причем атом серы в молекуле (I) тригональный ($\alpha = 120.5^\circ$), а в молекуле (VII) – тетраэдрический ($\alpha = 111.6^\circ$). Положительный заряд на атоме серы в молекуле (I) гораздо больше, а электронная плотность на гетерокумуленовом фрагменте N=S=O заметно меньше, чем в молекуле (VII). Низшая вакантная молекулярная орбиталь, характеризующая взаимодействие с нуклеофилами, в молекуле (I) лежит существенно ниже, а ее локализация на атомных орбиталях атома серы гораздо выше, чем в молекуле (VII), в которой НВМО более чем на 90% локализована на фенильном кольце. Следовательно, молекула (I) является более активным электрофилом как в зарядово-, так и в орбитально-контролируемых реакциях. Как следствие, первая стадия реакции гидролиза N-сульфинилтрифторметансульфонамида (I) экзотермична, тогда как для N-сульфинилфенилгидразина (VII) она эндотермична, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными.

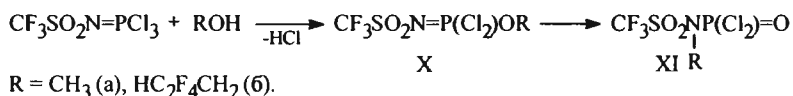
Таким образом, впервые обнаружена возможность переноса сульфинильной группы от N-сульфинилсульфонамидов на гидразины.

3. Взаимодействие N-(трифторметансульфонил)трихлорфосфазена со спиртами

N-(Трифторметансульфонил)трихлорфосфазен CF₃SO₂N=PCl₃ был получен взаимодействием трифламида с PCl₃ еще 40 лет назад, но его химические свойства мало изучены. Например, почти не изучены его реакции со спиртами. Для восполнения этого пробела мы синтезировали CF₃SO₂N=PCl₃, используя альтернативный подход, а именно, взаимодействие N-сульфинилтрифторметансульфонамида с POCl₃



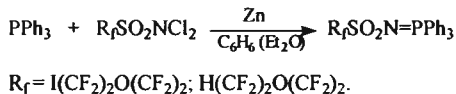
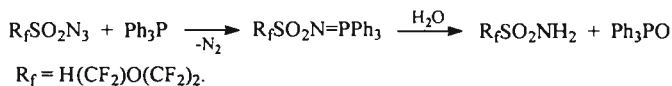
и изучили взаимодействие полученного N-(трифторметансульфонил)трихлорфосфазена с метанолом и тетрафторпропанолом. ЯМР мониторинг показал, что вначале образуются N-(трифторметансульфонил)(алкоксидихлор)фосфазены (X), которые при стоянии перегруппировываются в дихлорангидриды N-алкил-N-(трифторметилсульфонил)амидофосфорных кислот (XI):



Легкость изомеризации (X) → (XI) зависит от электроотрицательности заместителя R в молекуле ROH: для R = CH₃ перегруппировка идет намного легче, чем для R=CH₂C₂F₄H, как и следует ожидать для миграции электроположительной группы к атому азота. Сравнение с литературными данными приводит к выводу, что миграция метила от кислорода к азоту в молекуле XSO₂N=PCl₂(OMe) облегчается с ростом электроотрицательности заместителя X: для X = Ar перегруппировка идет лишь при 200°C, для X = CF₃ – за несколько дней при комнатной температуре, а для X = F, Cl – за 20 мин при 35–40°C.

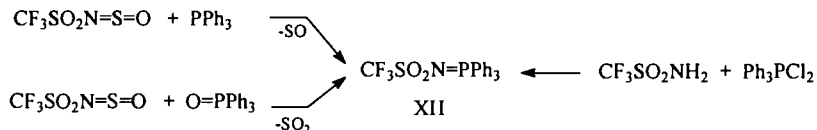
4. Взаимодействие N-сульфинилтрифторметансульфонамида с трифенилфосфином и трифенилфосфиноксидом

Известны лишь два способа получения фторсодержащих фосфазенов R_fSO₂N=PPh₃ – по реакции сульфонилазидов с трифенилфосфином и окислительным иминированием трифенилфосфина:



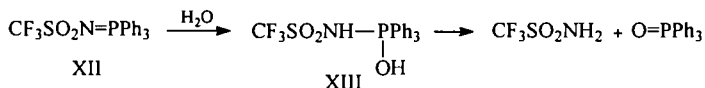
В связи с этим мы изучили взаимодействие N-сульфинилтрифламида с трифенилфосфином и трифенилфосфиноксидом. Реакция с трифенилфосфином идет в бензоле в мягких условиях (25°C), выход близок к количественному.

Взаимодействие с трифенилфосфиноксидом в бензоле также приводит к (XII), но реакция идет заметно хуже: конверсия трифенилфосфиноксида за 2 ч при 80° С составила лишь 7%.



Причины меньшей активности трифенилфосфиноксида заключаются в том, что реакция с Ph_3P представляет собой нуклеофильную атаку НЭП атома фосфора Ph_3P на электронодефицитный атом азота в молекуле $\text{TfN}=\text{S}=\text{O}$, тогда как реакция с $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, напротив, представляет собой нуклеофильную атаку НЭП атома азота молекулы (I) на электрофильный атом фосфора в $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Крайне низкая основность атома азота в (I) и обуславливает его низкую реакционную способность. Продукт (XII) получен также встречным синтезом по реакции трифламида с дихлор(трифенил)фосфораном Ph_3PCl_2 .

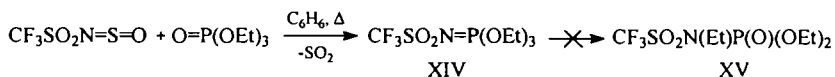
При стоянии в спектрах ЯМР продукта (II) появляются новые сигналы, которые на основании анализа спектров ЯМР ^{13}C , ^{31}P и ^{19}F были отнесены к продукту гидратации, трифтор-*N*-[гидрокси(трифенил)фосфоранил]метансульфонамиду (XIII), являющемуся промежуточным продуктом гидролиза перед образованием трифламида и трифенилфосфиноксида:



5. Взаимодействие *N*-сульфинилтрифторметансульфонамида с триэтилфосфатом и триэтилфосфитом

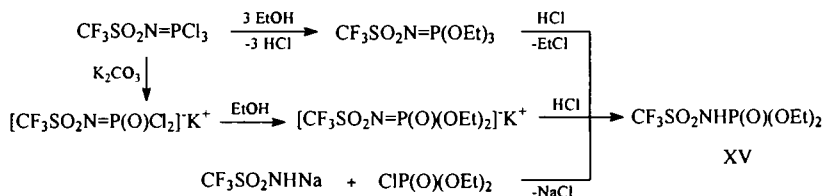
Как ни странно, взаимодействие *N*-сульфинилсульфонамидов RSO_2NSO с триалкилфосфатами, как очевидный способ получения триалкоксифосфазенов $\text{RSO}_2\text{N}=\text{P}(\text{OR}')_3$, в литературе не описано. Целевые продукты получали алкоголизом трихлорфосфазенов $\text{RSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ или по реакции сульфонилазидов RSO_2N_3 с триэтилфосфитом. Известна лишь реакция ToISO_2NSO с

триэтилфосфотиоатом $(\text{EtO})_3\text{P}=\text{S}$, дающая целевой продукт с очень низким выходом (10%). Сведения о фторсодержащих фосфазенах $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}=\text{P}(\text{OR})_3$ ограничены получением $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$ по реакции $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ с $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ONa}$. Мы получили N-(трифторметансульфонил)триэтоксифосфазен по реакции N-сульфинилтрифламида с триэтилфосфатом с выходом 96%.

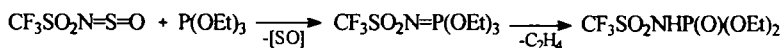


Вопреки литературным данным о легкой изомеризации близкого аналога продукта (XIV), $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{N}=\text{P}(\text{OEt})_3$ в $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Et})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, мы не наблюдали по спектрам ЯМР ^1H перегруппировки (XIV) \rightarrow (XV) (6 ч, 80°C).

При вакуумной перегонке фосфазена (XIV) образуется его смесь с новым продуктом, в спектре ЯМР ^1H которого сигналы групп CH_2 и CH_3 имеют такое же расщепление, как и у продукта (XIV), но смещены на 0.2 и 0.07 м.д. в слабое поле, и есть сигнал NH ; в ИК спектре также появляется полоса ν_{NH} при $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Это указывает на образование диэтилового эфира N-(трифторметилсульфонил)амидофосфорной кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (XV). Продукт (IV) легко гидролизруется; он получен нами также встречным синтезом различными способами, как показано на нижеприведенной схеме.



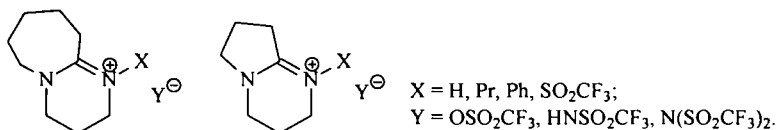
N-Сульфинилтрифламид реагирует с триэтилфосфитом $\text{P}(\text{OEt})_3$, давая продукты (XIV) и (XV) с преобладанием последнего. Учитывая экзотермичность реакции и активное выделение газообразных продуктов, можно предположить следующую схему его образования.



Продукт (XIV) образуется и при взаимодействии трифламида $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ с дихлор(триэтоксифосфораном $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OEt})_3$, полученным *in situ* из $\text{P}(\text{OEt})_3$ и PCl_5 .

6. Трифлатные, трифламидные и трифлиимидные соли и ионные жидкости на основе 1,8-диазацикло[5.4.0]ундецена-7 и 1,5-диазацикло[4.3.0]нонена-5

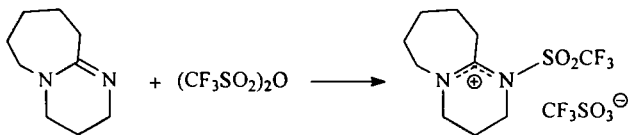
Первые представители ионных жидкостей (ИЖ) на основе 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) получены недавно. Нами получены новые соли и ионные жидкости на основе DBU и 1,5-диазацикло[4.3.0]нонена-5, DBN, с трифлатным, трифламидным и трифлиимидным противоионами с количественным выходом простым смешением эквимольных количеств соответствующего основания и кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, трифламида $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, или бис-имида $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ без растворителя или в растворе хлороформа при комнатной температуре.



Полученные соли представляют собой вязкие бесцветные жидкости или легкоплавкие белые кристаллические вещества.

Трифлиимидные ИЖ на основе DBU и DBN получены по реакции обмена аниона в предварительно синтезированных хлоридных ИЖ действием трифлимида лития в метаноле с выходом 94%.

DBU, как сильное основание, при комнатной температуре в хлороформе расщепляет ангидрид трифторметансульфоновой кислоты с образованием 1-(трифторметансульфонил)-2,3,4,6,7,8,9,10-октагидропиримидо[1,2-*a*]азепиний-1 трифторметансульфоната, строение его доказано методом ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F .

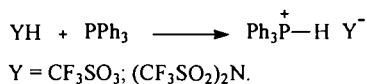


Изучена растворимость полученных ИЖ в воде и органических растворителях. Подтвержден гидрофобный характер трифлиимидных ИЖ, в отличие от трифлатных и трифламидных. Все они растворимы в полярных средах (ацетонитрил, этанол, ацетон, хлористый метилен), в хлороформе (из-за образования водородных связей), нерастворимы в эфире и углеводородах.

7. Протонирование и алкилирование фосфорорганических соединений производными трифторметансульфоновой кислоты

Сведения о взаимодействии трифлимида с фосфорсодержащими нуклеофилами в литературе отсутствуют. Мы исследовали взаимодействие некоторых Р-нуклеофилов $[\text{Ph}_3\text{P}, (\text{EtO})_3\text{P}, \text{Ph}_3\text{P}=\text{O}, (\text{EtO})_3\text{P}=\text{O}, (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}, (\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}]$ с трифторметансульфоновой кислотой $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, ее бис-имидом $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ и метиловым эфиром $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$.

Взаимодействие трифенилфосфина с кислотой и ее бис-имидом при комнатной температуре в CH_2Cl_2 или бензоле приводит к соответствующим солям с количественным выходом.



Структура солей доказана наличием в спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P дублетов группы РН с константой J_{PH} 520–531 Гц. В ИК спектре трифлиимидной соли полоса поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ в анионе, в согласии с литературными данными, смещается относительно нейтральной молекулы от ~1440 до 1300–1350 cm^{-1} .

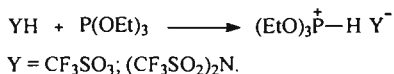
Известно, что трифенилфосфин алкилируется эфирами сульфокислот в жестких условиях, 170°C. Высокая нуклеофугность группы CF_3SO_3 позволила провести реакцию трифенилфосфина с эфиром $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$ за ~3 ч при комнатной температуре в хлористом метиле с количественным выходом.



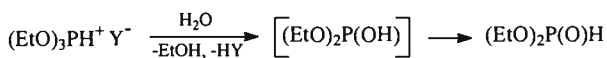
Строение ИЖ (XVI) подтверждается расщеплением сигнала метильной группы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , с константами $^2J_{\text{PH}}$ 13 Гц и $^1J_{\text{PC}}$ 59 Гц, и

совпадением ароматической части спектра ЯМР ^{13}C с таковой у трифлатной и трифлимидной солей трифенилфосфина.

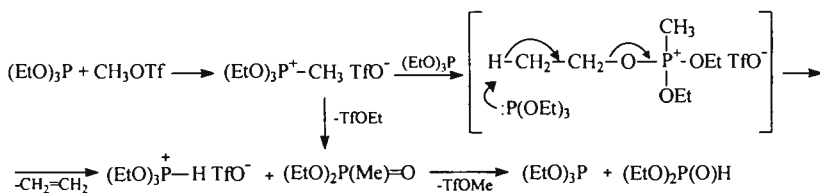
Триэтилфосфит с кислотой и ее бис-имидом также образует соли:



Структура солей доказана наличием в спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P дублетов группы PH с константами J_{PH} 730–745 Гц. При стоянии полученные соли гидролизуются с выделением этанола и диэтилфосфита, на что указывает появление соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P .

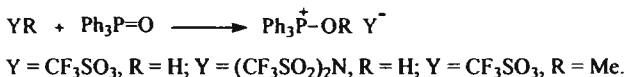


С эфиром $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$ триэтилфосфит реагирует с образованием нескольких продуктов, которые не удалось разделить. Основным, согласно ЯМР ^1H и ^{31}P , является диэтилфосфит. С учетом литературных данных, можно предположить следующую схему превращений:



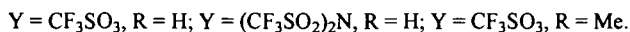
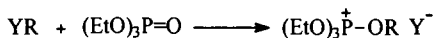
Образование соли $(\text{EtO})_3\text{P}^+\text{Me} \text{TfO}^-$ подтверждается наличием в спектре ЯМР ^1H дублета мультиплетов метильной группы PCH_3 с константой $^2J_{\text{PCH}}$ 12.1 Гц и сигналом в спектре ЯМР ^{31}P при 50.4 м.д., характерного для таких солей. На образование этилтрифлата указывает наличие в спектре ЯМР ^{19}F сигнала при –75 м.д., совпадающего с сигналом ЯМР ^{19}F для метилтрифлата.

Взаимодействие трифенилфосфиноксида с кислотой, ее бис-имидом и метиловым эфиром также приводит к образованию соответствующих солей.

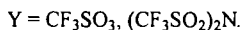


В спектрах ЯМР ^1H всех солей сигнал H_n смещается по отношению к трифенилфосфиноксиду на ~ 0.3 м.д. и становится самым слабопольным, в спектрах ЯМР ^{13}C сигнал C_n смещается в слабое поле на ~ 3 м.д., а сигнал C_i – в сильное поле на ~ 10 м.д. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C метильная группа в $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{OMe TfO}^-$ расщепляется в дублет с константами J_{PH} 12.1 Гц и J_{PC} 7.7 Гц.

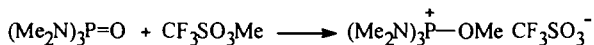
Аналогично реагирует и триэтилфосфат. Реакции идут гладко в CH_2Cl_2 с высокими выходами при комнатной температуре.



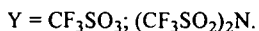
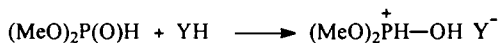
При взаимодействии гексаметапола с кислотой и ее бис-имидом протонирование идет по атому кислорода, на что указывает наличие в спектрах ЯМР ^1H слабопольных сигналов OH с отношением интенсивностей $\text{OH} : \text{NMe} = 1 : 18$:



Реакция гексаметапола с метилтрифлатом приводит к продукту метилирования также по атому кислорода – трифлату трис(диметиламино)-(метокси)фосфония. В его спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C присутствуют дублеты OMe и NMe групп в соотношении 1:6.



Диметилфосфит также протонируется кислотой и ее бис-имидом по фосфорильному атому кислорода:



В спектрах ЯМР ^1H этих солей присутствует сигнал группы OH в очень слабом поле (13–15 м.д.) и наблюдается слабопольный сдвиг сигналов

протонов групп ОМе и РН по сравнению с исходным диметилфосфитом на 0.2 м.д. и увеличение константы $^1J_{\text{PH}}$ на 30–40 Гц.

В реакции диметилфосфита с метилтрифлатом ожидаемый триметоксифосфоний трифлат $(\text{MeO})_3\text{PH}^+ \text{TfO}^-$ выделить не удалось. По-видимому, он легко распадается на исходные вещества, а также отщепляет метанол, что подтверждается образованием и конденсацией метанола в охлаждаемой ловушке при проведении реакции в тщательно высушенном хлористом метиле.

Выводы

1. Существенно расширен синтетический потенциал N-сульфинилтрифторметансульфонамида на основе изучения неизвестных ранее реакций с карбоновыми кислотами, арилгидразинами и различными фосфорорганическими соединениями.
2. С фенилуксусной, дифенилуксусной, салициловой и коричной кислотами N-сульфинилтрифторметансульфонамид реагирует исключительно по карбоксильной группе с образованием смешанных имидов трифторметансульфоновой и карбоновых кислот, обладающих высокой NH-кислотностью.
3. Обнаружено неожиданное направление реакции при взаимодействии N-сульфинилтрифторметансульфонамида с 3-гидразинобензойной кислотой с сохранением карбоксильной группы и образованием 3-(2-сульфинилгидразино)бензойной кислоты. Это первый пример переноса сульфинильной группы от N-сульфинилсульфонамидов на гидразины.
4. Общий характер новой реакции подтвержден изучением взаимодействия N-сульфинилтрифторметансульфонамида с арилгидразинами; во всех случаях происходит перенос сульфинильной группы на гидразинный фрагмент реагента. Экспериментально показана и теоретически обоснована высокая гидролитическая стабильность N-сульфиниларилгидразинов.
5. N-(Трифторметансульфонил)трихлорфосфазен реагирует с метанолом и тетрафторпропанолом, давая N-(трифторметансульфонил)(алкоксидихлор)-

фосфазены, которые изомеризуются в дихлорангидриды N-алкил-N-трифторметилсульфониламидофосфорных кислот; легкость изомеризации увеличивается с ростом электронодонорных свойств заместителя в спиртовом остатке и электроноакцепторных свойств заместителя в сульфонильной группе.

6. Взаимодействием N-сульфинилтрифторметансульфонамида с трифенилфосфином, трифенилфосфиноксидом, триэтилфосфатом, триэтилфосфитом синтезированы соответствующие N-(трифторметансульфонил)фосфазены. Вероятно, реакция с фосфитом идет как окислительное присоединение трифламидного остатка к атому фосфора, а с фосфатом – как замещение фосфорильного атома кислорода. Проанализирована высокая реакционная способность трифенилфосфина по сравнению с трифенилфосфиноксидом.
7. На основе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 и 1,5-диазабицикло[4.3.0]-нонена-5 получены новые трифлатные, трифламидные и трифлимидные соли и ионные жидкости.
8. Изучено протонирование трифенилфосфина, трифенилфосфиноксида, триэтилфосфита, триэтилфосфата, гексаметапола и диметилфосфита трифторметансульфоновой кислотой и ее бисимидом, а также их алкилирование метиловым эфиром трифторметансульфоновой кислоты.

Список публикаций

1. Шаинян Б.А., Толстикова Л.Л., Бельских А.В. Взаимодействие N-(трифторметансульфонил)трифторметансульфонамида с карбоновыми кислотами // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 8. С. 1136-1140.
2. Бельских А.В., Толстикова Л.Л., Шаинян Б.А. N-Сульфинилзамещенные арилгидразины из N-сульфинилтрифторметансульфонамида // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 2. С. 191-193.
3. Ознобихина Л.П., Чипанина Н.Н., Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Кухарева В.А., Шаинян Б.А. Строение и протонодонорная способность трифтор-N-(2-фенилацетил)метансульфонамида // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 3. С. 446-454.

4. Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Шаинян Б.А. Взаимодействие N-(трифторметансульфонил)трихлорфосфазена со спиртами // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1394-1396.
5. Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Шаинян Б.А. Трифлатные, трифламидные и трифлиimidные соли и ионные жидкости на основе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 и 1,5-диазабицикло[4.3.0]нонена-5 // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 3. С. 390-395.
6. Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Шаинян Б.А. Взаимодействие N-(трифторметансульфонил)трифторметансульфонамида с трифенилфосфином и трифенилфосфиноксидом // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 1021-1024.
7. Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Шаинян Б.А. Взаимодействие N-(трифторметансульфонил)трифторметансульфонамида с триэтилфосфатом и триэтилфосфитом // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 1092-1096.
8. Толстикова Л.Л., Бельских А.В., Шаинян Б.А. Протонирование и алкилирование фосфорорганических соединений производными трифторметансульфоновой кислоты // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 1092-1096.
9. Бельских А.В., Толстикова Л.Л., Шаинян Б.А. Взаимодействие N-сульфинилтрифторметансульфонамида с производными фенилгидразина // Тез. докл. X Молодежной конф. по орг. химии, Екатеринбург (2007).
10. Ознобихина Л.П., Бельских А.В. Структура и протондонорная способность трифтор-N-(2-фенилацетил)метансульфонамида // Тез. докл. XI Молодежной конф. по орг. химии, Екатеринбург (2008).

Подписано в печать 24.08.11. Формат 210х147 1/16.
Бумага писчая белая. Печать RIZO. Усл.печ.л.1.6.
Отпечатано в типографии «R-Print».
Тираж 100 экз.
Заказ № 87.

